

**Міністерство освіти і науки України
Тернопільський національний технічний університет
імені Івана Пулюя**

Кафедра харчової біотехнології і хімії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторної роботи № 5 з курсу
„Інструментальні методи аналізу”

***Електрометричні методи.
Потенціометрія.***

для студентів напряму 6.051702
"Технологічна експертиза та
безпека харчової продукції"

Тернопіль - 2017

**Міністерство освіти і науки України
Тернопільський національний технічний університет
імені Івана Пулюя**

Кафедра харчової біотехнології і хімії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторної роботи № 5 з курсу
„Інструментальні методи аналізу”

***Електрометричні методи.
Потенціометрія.***

для студентів напрямку 6.051702
"Технологічна експертиза та
безпека харчової продукції"

Тернопіль - 2017

Методичні вказівки до лабораторної роботи № 5
"Електрометричні методи. Потенціометрія." з курсу
„Інструментальні методи аналізу” для студентів напряму 6.051702
"Технологічна експертиза та безпека харчової продукції"—
Тернопіль: ТНТУ, 2017.

Укладачі:

ст.викл. Шпилик О.Б.

ст.викл. Кушнірук Н.В.

Рецензент:

д.б.н., проф.. Покотило О.С.

Відповідальний за випуск: ст. викл. Шпилик О.Б.

Методичні вказівки розглянуті і затверджені на засіданні
кафедри харчової біотехнології та хімії

Протокол № 7 від” 18 ” травня 2017 р.

Схвалено методичною комісією факультету інженерії
машин, споруд та технологій

Протокол № 8 від” 25” травня 2017 р.

Вступ

Лабораторний практикум складений на основі програми дисципліни „Інструментальні методи аналізу” для студентів напряму 6.051702 "Технологічна експертиза та безпека харчової продукції"-

Лабораторні заняття є невід’ємною складовою частиною процесу вивчення курсу „Інструментальні методи аналізу”, оскільки сприяють глибшому розумінню і засвоєнню теоретичного матеріалу.

Лабораторні роботи необхідно виконувати свідомо, зі вмінням пояснювати всі деталі, з розумінням всіх явищ, які спостерігаються при виконанні дослідів. Лабораторним заняттям передуює ретельна домашня підготовка. При виконанні лабораторних дослідів необхідно точно дотримуватися послідовності операцій, вказаних в методичних вказівках.

При проведенні кожного досліді необхідно виконувати правила техніки безпеки, уважно спостерігати і фіксувати всі ті зміни, які проходять з речовинами, самостійно робити висновки з проведеного досліді. Результати дослідів слід оформляти, як того рекомендують методичні вказівки

1. Теоретична частина

Потенціометричний аналіз належить до електрохімічних методів аналізу.

Суть потенціометричних методів аналізу (потенціометрії) полягає у вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) оборотних гальванічних елементів, складених з електродів визначення та порівняння. Потенціометричний аналіз був розроблений наприкінці XIX ст., після того, як Нернст вивів рівняння, яке пов'язує величину потенціалу металічного електрода з концентрацією йонів цього ж металу у розчині:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C(\text{Me}^{n+}), B \quad (1)$$

При зануренні металевої пластинки у розчин води на межі розчин-вода виникає стрибок потенціалу, який називають **електродним потенціалом**, а систему, що складається з металевої пластинки і розчину електроліту – **електродом**. Величина електродного потенціалу залежить від природи металу та активності його йонів у розчині і обчислюється за формулою:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha(\text{Me}^{n+}), B \quad (2)$$

де φ — потенціал металічного електрода за даної концентрації йонів металу у розчині; φ^0 — потенціал цього ж електрода у розчині з концентрацією йонів, рівній одиниці (1 моль/л) — стандартний електродний потенціал; $C(\text{Me}^{n+})$ — концентрація йонів металу в розчині; $\alpha(\text{Me}^{n+})$ — активність йонів металу в розчині; R — універсальна газова стала (8,313 Дж/моль·К); T — температура, за якої відбувається реакція; F — число Фарадея (96500 К); n — кількість електронів, що втрачає атом металу.

α — активність йонів — це їх ефективна або умовна концентрація, яка виявляє себе за конкретних фізико-хімічних умов: $\alpha = f \cdot c$, де f — коефіцієнт активності ($f \leq 1$). У дуже розбавлених розчинах $f = 1$, тоді $\alpha = c$.

Якщо підставити в рівняння (2) відповідні значення R і T ($t = 298$ К) і врахувати коефіцієнт переходу від натуральних логарифмів до десяткових (2,3026), то рівняння Нернста матиме такий вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \alpha(Me^{n+}), B \quad (3)$$

Стандартний електродний потенціал — це потенціал, який виникає при зануренні металу у розчин з концентрацією йонів металу 1 моль/л.

Часто вимірювання проводять у розчинах, що містять йони одного і того самого металу в різних ступенях окиснення. У цих випадках застосовують інертний металічний електрод, частіше платиновий, потенціал якого залежить від співвідношення концентрацій окисненої і відновленої форм йонів:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(\text{окиснена форма})}{C(\text{відновлена форма})}, B \quad (4)$$

Отже, рівняння (3) і (4) лежать в основі потенціометричного методу аналізу.

Існують два основні варіанти використання рівнянь (3) і (4) в аналітичній хімії. Перший варіант — це вимірювання потенціалу металічного електрода, зануреного у досліджуваний розчин, та обчислення концентрації йонів, що визначають, безпосередньо за рівнянням (3). Такий спосіб називається **абсолютною потенціометрією**. Потенціометричний метод вимірювання рН майже повністю витиснув інші методи.

Другий варіант — це **потенціометричне титрування**, яке полягає у тому, що в досліджуваний розчин занурюють індикаторний електрод та електрод порівняння і титрують розчин, вимірюючи у процесі титрування потенціал індикаторного електрода. Концентрація йонів, що визначають, змінюється в залежності від об'єму добавленого робочого розчину нерівномірно. Спочатку ця зміна невелика, потім вона стає помітною і наприкінці, в точці еквівалентності, досягає найбільшого значення. З рівняння (1 і 2) видно, що потенціал електрода залежить від концентрації йонів у розчині, ось чому він теж змінюється, і максимальна зміна відповідає еквівалентному відношенню реагуючих речовин. За кривою титрування можна знайти точку еквівалентності, як точку перегину кривої. Ордината точки перегину відповідає потенціалу електрода наприкінці титрування, а абсциса — об'єму розчину, витраченого на визначення йона. Отже, **потенціометричне титрування — це**

титриметричний метод аналізу, в якому визначення концентрації або кількості речовини проводять за даними потенціометричних вимірів.

Потенціометричне титрування застосовують головним чином для визначення досить великих кількостей речовини. Порівняно з іншими методами потенціометричне титрування має такі переваги:

1) дає змогу титрувати забарвлені розчини (кольорові індикатори непридатні, як і колориметричний метод);

2) легко визначати кілька речовин у суміші без попереднього їх розділення. На кривій титрування у цьому разі з'являється декілька скачків потенціалу, за якими знаходять кількість робочого розчину, витраченого на взаємодію з кожним компонентом складного розчину.

Залежно від типу хімічної реакції потенціометричне титрування застосовують у:

а) методах осадження і комплексоутворення;

б) окиснення — відновлення;

в) кислотно-основного титрування.

Індикаторний електрод - це електрод, який реагує на зміну в розчині активності визначуваного йона або йонів титранту. Величину його потенціалу визначають відносно будь-якого електрода, який не поляризується і потенціал якого не змінюється під час титрування. Такий електрод, що служить тільки для визначення потенціалу індикаторного електрода, називають **електродом порівняння або стандартним електродом**

У потенціометрії дуже важливо правильно вибрати відповідний індикаторний електрод для визначення точки еквівалентності. Істотним є спосіб вимірювання потенціалу. Індикаторний електрод завжди з'єднують у гальванічний елемент із стандартним електродом, який має відомий і постійний потенціал, і вимірюють різницю потенціалів між цими електродами:

$$E_{PC} = E_{\text{інд}} - E_{\text{ст}}$$

А використовуючи рівняння Нернста, обчислюють концентрацію йона, що визначають.

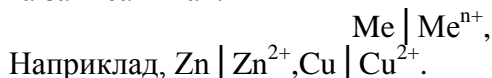
Способи вимірювання можуть бути різними, залежно від

мети аналізу, точності та існуючої в лабораторії апаратури. Якщо не обов'язкова велика точність аналізу, то застосовується метод некомпенсаційного титрування, при якому обидва електроди приєднують безпосередньо до вольтметра чи іншого вимірювального приладу. Основний недолік цього методу полягає у тому, що в момент вимірювання різниці потенціалів крізь розчин проходить електричний струм.

Більш точним є компенсаційний метод, коли різницю потенціалів вимірюють у відсутності струму в ланцюгу за допомогою звичайного містка з натягнутим дротом-реохордом. Нині користуються спеціальними приладами-потенціометрами, які дають змогу вимірювати потенціали електродів з великою точністю.

Електроди, які застосовують в електрохімії залежно від типу оборотності та числа фаз, поділяють на кілька груп:

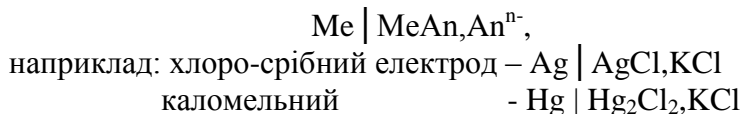
1. Електроди першого роду – складаються з металевої пластинки, зануреної в розчин однойменних катіонів. Схематично їх можна записати так:



На цих електродах відбувається процес переходу катіонів з металу в розчин або навпаки, тобто ці електроди оборотні відносно катіона:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg C(\text{Me}^{n+}), B$$

2. Електроди другого роду – складаються з металу, покритого його малорозчинною сполукою (сіллю, оксидом, гідроксидом) і зануреного в розчин добре розчинної сполуки з тим самим аніоном. Схематично їх можна записати так:



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg C(\text{An}^{n-}), B$$

Електроди другого роду оборотні відносно катіона і аніона, однак, змінюючи концентрацію аніона, можна впливати на величину їх потенціалів.

5. Йонселективні електроди – це електрохімічні датчики, потенціали яких залежать від активності певного виду йонів у розчині.

Йонселективний електрод складається з корпусу 1, найчастіше пластмасового, внутрішнього допоміжного електрода 2, зануреного у внутрішній розчин 3, і найсуттєвішої його частини – мембрани 4 (рис.1.1). Тому такі електроди часто називають мембранними і класифікують за типом мембрани: скляні, кристалічні, рідкі та плівкові.

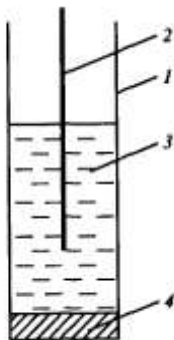


Рис.1.1. Схема йонселективного електрода.

Суттєвим є те, що всі мембрани містять електродноактивні речовини, які забезпечують процес селективного обміну йонами між мембраною і розчином.

Широке використання має скляний електрод, який відносять до йонселективних електродів мембранного типу.

Схематично його можна записати так:

$\text{Ag} \mid \text{AgCl}$, стандартний розчин $\text{HCl} \mid$ скляна мембрана (скло)

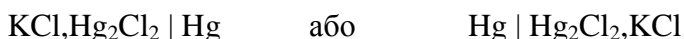
Винятково висока селективність скляних електродів до йонів гідрогену зумовлена хімічною природою скла і потенціал залежить від активності йонів гідрогену в розчині: $\Phi_{\text{скл}}$

$$= \Phi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^{+}_{(\text{розчин})}).$$
 Такі електроди називають ще скляними електродами з водневою функцією і використовують для потенціометричного визначення рН розчинів.

Електроди порівняння. Величини потенціалів електродів порівняння відомі. Це дає змогу застосовувати їх в абсолютній потенціометрії, коли необхідно визначати абсолютну величину

потенціалу індикаторного електрода, а не тільки зміну цієї величини в процесі титрування. Найчастіше використовують такі стандартні електроди: каломельний та хлоро-срібний.

Каломельний електрод — це посудина, на дні якої є шар добре очищеної ртуті завтовшки 4-5 см, вкритий шаром каломельної пасти (Hg_2Cl_2). Зверху паста вкрита шаром кристалічного хлориду калію та його насиченим розчином. Струм від ртуті відводиться за допомогою платинової дротини, впаяної в скляну трубку. Схематично каломельний електрод можна записати так:



Потенціал каломельного електрода залежить лише від концентрації йонів Хлору, яка залишається сталою.

Хлоро-срібний електрод — це срібний дріт, вкритий шаром хлориду аргентуму (він добре проводить електричний струм), занурений у насичений розчин хлориду калію, $\text{Ag} \mid \text{AgCl, KCl}$.

Хлоро-срібні електроди входять у деякі комплекти вимірювальних приладів.

Індикаторні електроди. Вимоги до індикаторних електродів можуть бути різними залежно від того, де вони використовуються — в абсолютній потенціометрії чи в потенціометричному титруванні. В обох випадках індикаторні електроди повинні бути оборотними, тобто їхній потенціал повинен змінюватися із зміною концентрації йонів металу в розчині відповідно до рівняння Нернста. Індикаторні електроди повинні бути хімічно стійкими по відношенню до речовин, які містяться у розчині. У методах кислотно-основного титрування необхідно вимірювати концентрацію гідроген-іонів розчину. Для цього найчастіше користуються водневим, хінгдронним, скляним електродами.

Водневий електрод — це платинова пластинка, вкрита електролітично губчастою платиною, яка насичена воднем. Під час занурення такого електрода у розчин з певною концентрацією гідроген-іонів між воднем, адсорбованим губчастою платиною, і йонами Гідрогену у розчині встановлюється рівновага, а потенціал електрода визначається рівнянням Нернста і за стандартних умов має вигляд:

де ϕ_0 — потенціал стандартного водневого електрода.

Стандартний потенціал водневого електрода прийнято вважати рівним нулю $\varphi^0 = 0$ В, тому $\varphi_{\text{водн}} = 0,059 \lg[\text{H}^+]$. Звідси $\text{pH} = -\varphi_{\text{водн}} / 0,059$.

Хінгідронний електрод — це скляна посудина з платиновим електродом, зануреним у насичений розчин **хінгідрону**. Хінгідрон — малорозчинна молекулярна сполука хінону і гідрохінону, яка у розчині розпадається на хінон і гідрохінон:



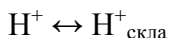
11

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi_{\text{хг}}^0 + 0,059 \lg \alpha(\text{H}^+), \text{В}$$

$$\text{pH} = \frac{\varphi^0 - \varphi_{\text{хг}}}{0,059}$$

Таким чином, вимірюючи потенціал хінгідронного електрода, можна легко обчислити рН або концентрацію йонів Гідрогену розчину.

В останні роки почали широко використовувати **скляний електрод, що являє собою кульку з дуже тонкого спеціального скла, в яку наливають електропровідний розчин**. У цей розчин занурюють срібну дротину, на поверхню якої наносять хлорид аргентуму. Теорія скляного електрода дуже складна, тому обмежимося лише окремими даними. Електродна реакція в ньому полягає в обміні йонами Гідрогену між рідкою фазою (рН якої вимірюється) і склом:



Потенціал скляного електрода перебуває у певній залежності від концентрації йонів Гідрогену, що дає змогу використовувати його для вимірювання рН.

Потенціометричне титрування застосовують для визначення концентрацій розчинів електролітів. Для потенціометричного титрування складають коло з **індикаторного електрода**, який занурюють у досліджуваний розчин, та **електрода порівняння**.

Індикаторними можуть бути електроди другого роду за умови збереження постійної концентрації йонів, що характеризують електродний процес. Найширшого застосування набували такі електроди порівняння:

хлоро-срібний - $\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl}$

каломельний - $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$

сульфатно-ртутний - $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$.

Використовуючи два електроди, складають гальванічний елемент, електрорушійна сила якого контролюється в процесі титрування. Її зміну зображають графічно (рис. 1.3), де на осі ординат відкладають ЕРС, а на осі абсцис - об'єм доданого титранту.

Графік (1.3a) називають **інтегральною кривою потенціометричного титрування**.

З цього графіка видно, що на початку титрування швидкість зміни електрорушійної сили мала, далі вона зростає, а потім знову практично не збільшується. Різка зміна електрорушійної сили, або стрибок ЕРС, що виникає внаслідок зміни потенціалу індикаторного електрода, відповідає точці еквівалентності (середина стрибка).

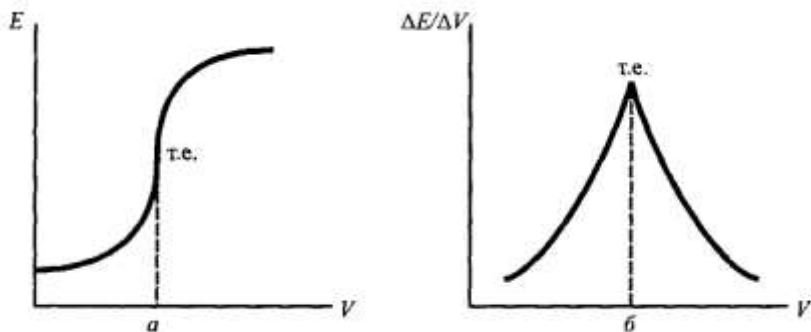


Рис.1.3. Криві потенціометричного титрування:

а – інтегральна, б - диференційна

Величина стрибка залежить від концентрації електроліту та його сили. Наприклад, зі зменшенням сили кислоти (основи) та концентрації розчину стрибок титрування зменшується, тому точку еквівалентності для дуже слабких електролітів або розбавлених розчинів встановити важко. У таких випадках використовують **диференційну потенціометричну криву**, яку будують у координатах $\Delta E/\Delta V$ - V (рис. 1.3б). Точці еквівалентності відповідає максимум на кривій титрування.

Якщо у розчині присутні кілька йонів, що можуть вступати у взаємодію з титрантом, то за певних умов може відбуватися їх ступінчасте осадження або нейтралізація.

На кривих титрування (рис. 1.4) у цьому випадку буде спостерігатися кілька стрибків ЕРС (або максимумів на диференційній кривій), кожен з яких відповідатиме нейтралізації або осадженню певного йона. Першим титрується сильніший електроліт (кислота чи основа) або йон, що утворює з йоном титранту сіль з меншим значенням добутку розчинності.

Для проведення потенціометричного аналізу сумішей кислот, основ або солей необхідно, щоб ці електроліти сильно відрізнялись за силою, бо інакше титрування суміші

відбуватиметься як титрування одного компонента.

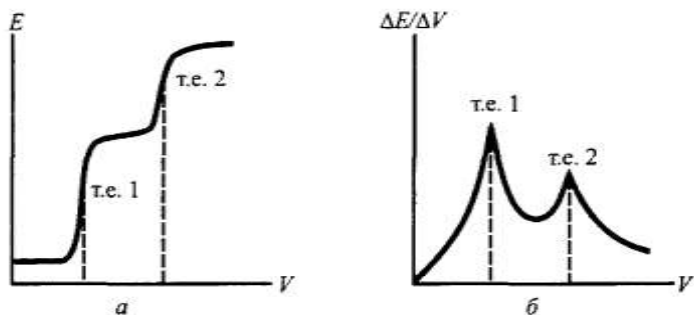


Рис. 1.4. Криві потенціометричного титрування:

а – інтегральна крива титрування суміші сульфатної та ацетатної кислот

б – диференційна крива титрування суміші хлоридів та йодидів.

2. Експериментальна частина

Мета роботи - опанування методикою потенціометричного аналізу у розчинах.

2.1. Пряма потенціометрія

Пряма потенціометрія (йонOMETрія) ґрунтується на вимірюванні потенціалу індикаторного електроду, зануреного в досліджуваний розчин, і розрахунок концентрації визначуваних іонів згідно рівняння Нернста. Цей метод широко застосовують для визначення концентрації в розчині катіонів гідрогену (рН), при цьому зазвичай використовують в якості індикаторного електроду скляний електрод.

Скляний електрод відносять до йонселективних електродів мембранного типу. Йонселективні електроди зі скляною мембраною (рис. 2.1.) складаються зі скляної трубки (1)-корпусу, до якої припаяна куляста мембрана (3) із електродного скла: натрієвого (SiO_2 , Na_2O , CaO) або літійового (SiO_2 , Li_2O , CaO). У корпусі електроду знаходяться розчин HCl з певною концентрацією іонів H^+ (4), в який занурено допоміжний електрод, найчастіше хлорсрібний (2).

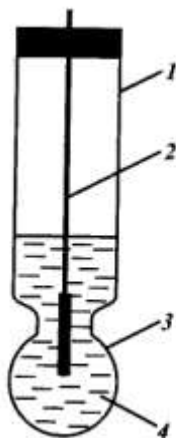
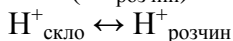


Рис.2.1. Скляний електрод

Перед роботою скляний електрод витримують декілька годин в розчині HCl з $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$. При цьому в поверхневі шари електродного скла інтенсивно переходять із розчину йони гідрогену, витісняючи йони лужного металу, що

містяться в склі, і в системі встановлюється рівновага. Рівновага зникне, якщо електрод перенести в розчин з іншим значенням рН. Таким чином, електродна реакція скляного електроду не пов'язана з переходом електронів, а зводиться до обміну йонами гідрогену між склом ($H^+_{\text{скло}}$) і розчином ($H^+_{\text{розчин}}$)



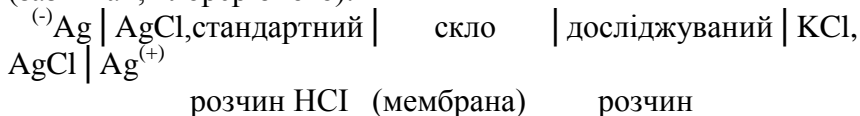
Між склом і розчином виникає різниця потенціалів, яка залежить від рН.

Рівняння Нернста для скляного електроду при температурі 298К має вигляд:

$$\varphi_{\text{скл.ел.}} = \varphi^0_{\text{скл.ел.}} + 0,059 \lg a(H^+) = \varphi^0_{\text{скл.ел.}} - 0,059 \text{ рН.}$$

Отже, потенціал скляного електроду лінійно залежить від рН розчину. Інтервал рН, в якому скляний електрод функціонує як водневий електрод, складає зазвичай 0,5-12.

Для вимірювання рН в досліджуваній розчин занурюють систему із двох електродів: скляного і електроду порівняння (зазвичай, хлорсрібного):



Величина ЕРС кола дорівнює: $E = \varphi^{(+)}_{\text{хс}} - \varphi^{(-)}_{\text{скл}}$

$$\text{рН} = \frac{E - \varphi^0_{\text{скл}}}{0,059}$$

Стандартний потенціал скляного електрода залежить від сорту електродного скла. Він змінюється з часом, і тому рН розчинів зазвичай вираховують не за рівнянням, а визначають за допомогою калібрувального графіка. Для цього спочатку калібрують скляний електрод за серією буферних розчинів з точно відомими значеннями рН. За одержаними даними будують калібрувальний графік у координатах E -рН (Рис. 2.2.). Потім, вимірявши E_x кола з досліджуванім розчином, за калібрувальним графіком знаходять величину водневого показника.

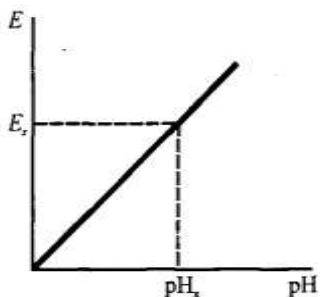


Рис.2.2. Калібрувальний графік для визначення рН

Для вимірювання ЕРС таких елементів використовують спеціальні прилади - потенціометри, які практично не споживають струму досліджуваного елемента. Якщо шкала цих приладів проградує в одиницях рН, то відпадає необхідність у побудові калібрувального графіка. Такі потенціометри одержали назву рН-метрів. Промисловість випускає велику кількість різних рН-метрів, найбільш поширені такі прилади: рН-150М, рН-121, рН-340 тощо.

Дослід 1. Визначення рН природної води.

Природна вода має лужну реакцію, що обумовлено вмістом в ній аніонів HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- . Потенціометричному визначенню рН води не перешкоджає забарвлення, присутність окиснювачів або відновників, завислих частинок, солей в підвищених концентраціях.

Обладнання, прилади і матеріал

рН-метр-мілівольтметр рН-121 (або іншої марки)

Скляний електрод з водневою функцією

Хлор-срібний електрод порівняння

Склянка місткістю 50 або 100мл

Стандартні буферні розчини з різними значеннями рН:

Буферний розчин рН при температурі $T=298\text{K}$ і $T=293\text{K}$

-0,05М розчин тетраоксалату калію 1,68 1,68

-насичений при 25°C розчин

гідрогентартрату калію 3,56 -

-0,05М розчин гідрогенфталату калію 4,01 4,00

-0,025М розчин дигідрогенфосфату калію і 0,025М

розчин гідрогенфосфату калію	6,86	6,88
-0,01м розчин тетраборату натрію	9,18	9,22

Порядок виконання роботи

Перед вимірюванням рН розчинів вимочують скляний електрод не менше 8 годин в склянці з розчином HCl з $C(HCl) = 0,1$ моль/л.

Перед зануренням електродів у контрольний розчин промивають їх дистильованою водою і залишки води знімають з поверхні електродів фільтрувальним папером.

Налаштування приладу по буферних розчинах проводять в наступному порядку: наливають в склянку один із буферних розчинів (наприклад з рН=4,01), занурюють в нього електроди, підключають електроди до приладу.

Вмикають прилад на відповідний діапазон вимірювань рН. Встановлюють показник температурного коректора на відповідну температуру, налаштовують прилад на значення рН даного буферного розчину. Провіряють прилад по других буферних розчинах. При відхиленнях показів приладу від значень рН більше ніж на $\pm 0,5$ рН (в діапазоні 1-14), або на 0,05 (в діапазонах 1-4, 4-9, 9-14) необхідно провести коректуру ручкою резистора.

При кожному зануренні електродів в буферний розчин електроди ретельно промивають дистильованою водою, залишок води знімають з них фільтрувальним папером. Відлік рН по шкалі приладу фіксують через 0,5-1хв.

В склянку наливають пробу води, в якій потрібно визначити рН. Електроди промивають дистильованою водою, а залишок води знімають фільтрувальним папером. Занурюють електроди в досліджуваний розчин і вимірюють рН.

Розраховують концентрацію йонів H^+ і OH^- (в моль/л):

$$[H^+] = -\lg[H^+] \text{ або } [H^+] = 10^{-pH}, [OH^-] = -\lg[OH^-] \text{ або } [OH^-] = 10^{-pOH}.$$

2.2. Потенціометричне титрування

Потенціометричним титруванням називається спосіб визначення точки еквівалентності шляхом вимірювання в процесі титрування електрорушійної сили (ЕРС) спеціально підібраної електродної пари.

Електродна пара складається з індикаторного електрода й електрода порівняння. Індикаторний електрод вибирають таким чином, щоб його потенціал залежав від концентрації іонів, що приймають участь у титруванні або утворюються в процесі титрування. Потенціал електрода порівняння під час титрування повинен зберігати постійну величину. Як правило, електродну пару при титруванні занурюють в аналізований розчин. Однак у тих випадках, коли іони, що дифундують з електрода порівняння, можуть перешкодити проведенню титрування, контакт електрода порівняння з аналізованим розчином здійснюється через електrolітичний місток.

При проведенні аналізу титрований розчин додають з бюретки рівними об'ємами при постійному . перемішуванні. Поблизу точки еквівалентності додають по 0,1 мл або 0,05 мл титранта і після кожного додавання вимірюють ЕРС за допомогою потенціометра, рН-метра або іонометра.

Дослід 2. Потенціометричне титрування розчину кислоти титрованим розчином лугу з метою визначення її концентрації в розчині.

Обладнання, прилади і матеріали

рН-метр-мілівольтметр рН-121 (або іншої марки)

Скляний електрод з водневою функцією

Хлоро-срібний електрод порівняння

Магнітна мішалка

Склянка для титрування місткістю 100мл

Бюретка на 25мл

Піпетка на 10мл

Мірна колба об'ємом 100мл

Досліджуваний розчин HCl

Розчин NaOH з $C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$

Порядок виконання роботи

Увімкнути рН-метр (йонometr) і прогріти його протягом 20-30 хвилин.

Промити дистильованою водою електроди: хлоросрібний (електрод порівняння) та скляний (електрод вимірювання), а також скляний стаканчик для титрування.

У склянку влити об'єм досліджуваного розчину кислоти, занурити в нього магнітик і встановити його на магнітну мішалку. В склянку вставити два електроди так, щоб кулька скляного електроду була повністю занурена в досліджуваний розчин, а магнітик, що знаходиться в склянці не торкався б електродів.

Встановити над склянкою вимиту бюретку, залити в неї розчин NaOH (KOH) з молярною концентрацією 0,1 моль/л, увімкнути електромагнітну мішалку.

Титрувати досліджуваний розчин кислоти, додаючи розчин лугу з бюретки по 0,5-1 мл при безперервній роботі мішалки, і записувати рН розчину після кожного такого додавання. По ходу титрування буде спостерігатись стрибок рН, після чого додати ще 3-4 порції розчину лугу.

Результати вимірювань занести до таблиці.

а) дані для побудови інтегральної кривої потенціометричного титрування

Vмл, NaOH	0	3	6	7	8	8,5	9	9,2	9,4	9,6	9,8	10	10,2	10,4	10,6	11
pH																

б) дані для побудови диференційної кривої потенціометричного титрування

ΔpH																
ΔV NaOH																
$\Delta pH / \Delta V$																
$V_{мл}$ NaOH																

За результатами вимірювань побудувати графіки:

1. Інтегральної залежності в координатах $pH - V_{лугу}$ (рис. 2.3).
2. Диференціальної залежності в координатах $\Delta pH / \Delta V - V_{лугу}$ (рис.2.3).

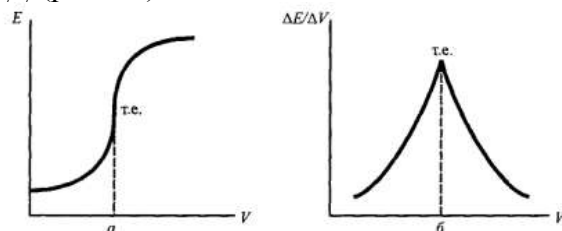


Рис.2.3. Криві потенціометричного титрування:

а – інтегральна, б - диференціальна

За графічними даними розрахувати молярну концентрацію еквіваленту кислоти в розчині (за законом еквівалентів):

$$C(HCl)V(HCl) = C(NaOH)V(NaOH)$$

$$C(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HCl)}$$

Вміст HCl в досліджуваному розчині розраховують згідно формули:

$$m = \frac{M(HCl) \cdot V(NaOH) \cdot C(NaOH)}{1000} \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_a}, \Gamma$$

Дослід 3. Визначення концентрації хлоридної та боратної кислот у суміші.

Обладнання, прилади і матеріали

pH-метр-мілівольтметр pH-121 (або іншої марки)

Скляний електрод з водневою функцією

Хлоро-срібний електрод порівняння

Магнітна мішалка

Склянка для титрування місткістю 200мл

Бюретка на 25мл

Піпетка на 10мл

Мірна колба об'ємом 100мл

Досліджуваний розчин $\text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$

Розчин NaOH з $C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$

Гліцерин

Порядок виконання роботи

Підготувати установку, як це описано в досліді 2.1.

Для визначення хлоридної і боратної кислот у суміші використовують метод нейтралізації з застосуванням скляного електрода (індикаторного електрода) і хлоросрібного електрода (електрода порівняння).

Як відомо, боратну кислоту неможливо визначити кислотно-основним титруванням безпосередньо через її малу константу дисоціації ($pK = 9,24$) у водному середовищі. Однак її визначення є можливим, якщо до розчину цієї кислоти додати гліцерин; у результаті реакції утворюється сильна гліцерборатна кислота. Тому спочатку у розчині досліджуваної суміші відтитровують хлоридну кислоту, визначенню якої боратна кислота не заважає, а після завершення титрування хлоридної кислоти боратну кислоту переводять у гліцерино-боратну, яку титрують розчином натрію гідроксиду як одноосновну кислоту.

Точний об'єм випробовуваного розчину (V_p -ну) у склянці для титрування розводять невеликою кількістю дистильованої води, занурюють в розчин скляний електрод і електрод порівняння і проводять орієнтовне титрування, додаючи $0,1 \text{ М}$ розчин NaOH

порціями по 1 мл при постійному перемішуванні. За різкою зміною рН на шкалі рН-метра знаходять перший стрибок рН ($V_1(\text{NaOH})$), який відповідає відтитруванню хлоридної кислоти. Після цього до розчину додають 10 мл попередньо нейтралізованого гліцерину і продовжують титрування до другої різкої зміни рН, що відповідає значенню рН кінцевої точки титрування боратногліцеринової кислоти ($V_2(\text{NaOH})$).

Виконують точне титрування нового точного об'єму розчину ($V(X)$) у тих самих умовах, додаючи в ділянці кінцевих точок титрування титрант порціями по дві краплі і вимірюючи кожен раз ЕРС. За результатами вимірювання побудувати графіки: інтегральної та диференціальної залежності, які будуть мати вигляд подібний до зображених на рис.2.4. відповідно, розраховують точні об'єми титранту, що відповідають двом кінцевим точкам титрування.

Результати вимірювання занести до таблиці.

а) дані для побудови інтегральної кривої потенціометричного титрування

$V_{\text{мл NaOH}}$															
pH															

б) дані для побудови диференційної кривої потенціометричного титрування

ΔpH														
$\Delta V \text{ NaOH}$														
$\Delta \text{pH} / \Delta V$														
$V_{\text{мл NaOH}}$														

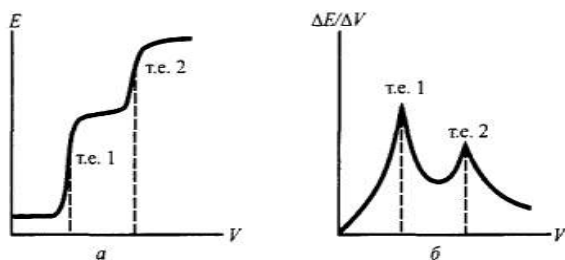


Рис. 2.4.

Криві потенціометричного титрування:

а – інтегральна крива титрування суміші кислот

б – диференційна крива титрування суміші

Концентрацію хлоридної кислоти знаходять за першою кінцевою точкою титрування ($V_1(\text{NaOH})$), боратної - віднімаючи об'єм ($V_1(\text{NaOH})$) від загального об'єму титранту ($V_2(\text{NaOH})$), який відповідає сумарному вмісту хлоридної і боратної кислот.

Концентрацію хлоридної кислоти ($c(\text{HCl})$) моль/л) у досліджуваному розчині знаходять за формулою:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(p - ny)}$$

Концентрацію боратної кислоти ($c(\text{H}_3\text{BO}_3)$, моль/л) у досліджуваному розчині знаходять за формулою:

$$C(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{C(\text{NaOH})(V_2(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH}))}{V(p - ny)}$$

Оформлення лабораторних робіт

Після вивчення відповідного теоретичного матеріалу і методики аналізу, ознайомлення з приладами, які використовуються в роботі, практичного виконання аналізу і обробки його результатів студент в лабораторному журналі складає протокол лабораторної роботи. Останній складається з наступних розділів:

- 1) теоретичний вступ (висвітлюється наукова суть методу);
- 2) прилади, посуд, матеріали, реактиви (подається перелік матеріальної частини, яка використовується для аналізу);
- 3) хід роботи (описується послідовність операцій, які виконує студент під час підготовки до аналізу і самого аналізу);
- 4) результати аналізу і їх обробка (складається таблиця з результатами аналізу, за розрахунковою формулою обчислюється кінцевий результат, вказується похибка аналізу);
- 5) заключення (порівнюється результат даного аналізу з відповідними показниками якості, вказаними в стандартах).

Питання для самоконтролю

1. У чому полягає суть методу потенціометрії? Як він застосовується у хімії? Описати метод визначення рН за допомогою воднево-хлоро-срібного елемента. Навести схематичний запис елемента, електродні реакції та формулу для розрахунку рН.

2. Які електроди використовують як індикатори (електроди визначення) при вимірюванні рН-розчинів? Дати характеристику цих електродів. Які переваги має метод потенціометричного визначення рН порівняно з іншими методами?

3. Які електроди використовують як електроди порівняння або стандартні електроди при вимірюванні рН-розчинів? Дати характеристику цих електродів.

4. Описати принцип методу потенціометричного титрування. Який вигляд мають інтегральна та диференціальна криві потенціометричного титрування сильної кислоти?

Пояснити хід кривих. У чому полягають переваги методу потенціометричного титрування?

5. Як за допомогою методу потенціометричного титрування можна визначити концентрацію слабкої кислоти? Які електроди необхідно взяти для цього? Навести схематичний запис елемента.

6. Який вигляд матимуть інтегральна та диференціальна криві титрування: а) слабкої кислоти; б) суміші сильної та слабкої кислот? Пояснити хід кривих.

Література

1. Більченко М.М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз.- Суми: ВТД "Університетська книга", 2007.- 142с.
2. Базель Я.Р., Воронич О.Г., Кормош Ж.О. Практичний курс аналітичної хімії.- Луцьк: „Вежа”, 2004.- ч.І.- 260с.
3. Романова Н.В. Основи хімічного аналізу.- Київ; Ірпінь: ВТФ"Перун", 1998.- 240с.
4. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.Н. Медична хімія.- Вінниця: "НОВА КНИГА", 2006.- 776с.
5. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В. Аналітична хімія: підручник-2-е вид., перероб. і доп. К.; Медицина, 2009.- 416
6. Федущак Н.К. та інші. Аналітична хімія. Основи теорії та практика.- Нова Книга, 2012.- 640с.

Зміст

Вступ.....	3
1. Теоретична частина.....	4
2. Експериментальна частина.....	15
2.1. Пряма потенціометрія.....	15
2.2. Потенціометричне титрування.....	19
Оформлення лабораторних робіт.....	25
Питання для самоконтролю.....	26
Література.....	27
Зміст.....	28